

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H05B 33/14

H05B 33/10 C09D 11/00

C09K 11/06

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00800987.2

[43] 公开日 2001 年 8 月 29 日

[11] 公开号 CN 1310930A

[22] 申请日 2000.3.29 [21] 申请号 00800987.2

[30] 优先权

[32] 1999.3.29 [33] JP [31] 86944/1999

[32] 1999.9.3 [33] JP [31] 250486/1999

[86] 国际申请 PCT/JP00/01962 2000.3.29

[87] 国际公布 WO00/59267 日 2000.10.5

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.22

[71] 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 神户贞男 关俊一

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

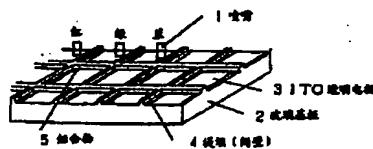
代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书 9 页 说明书 25 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 组合物及膜的制造方法以及功能元件及其制造方法

[57] 摘要

一种可以采用喷墨印刷法的,作为功能材料,可以使用非极性或极性弱的材料,可以防止喷出时堵孔,达到稳定喷出,防止喷出中内容物析出及成膜时相分离的组合物,采用此组合物所形成的均匀均质的功能膜及其制造方法,以及有机 EL 元件等显示装置及其制造方法。本发明的组合物是由至少含一种具有一个以上的取代基,该取代基的碳原子数的总数为 3 以上的苯衍生物的溶剂和功能材料组成的构成。本发明的显示装置是在两个电极之间具有采用上述组合物形成的发光材料层的装置。上述显示装置是有机 EL 元件等。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种组合物，其特征在于，它是由含有具有一个以上的取代基，该取代基的碳原子数的总数为 3 以上的苯衍生物的至少一种的溶剂，和功能材料构成的。

5 2. 按权利要求 1 所述的组合物，其中，前述苯衍生物的沸点在 200℃ 以上。

3. 按权利要求 2 所述的组合物，其中，前述苯衍生物是十二烷基苯。

10 4. 按权利要求 1~3 任一项所述的组合物，其中，含有前述苯衍生物的至少一种的前述溶剂，含有沸点 140℃ 以上的其它溶剂。

5. 按权利要求 4 所述的组合物，其中，前述苯衍生物是十二烷基苯，而且前述沸点 140℃ 以上的其它溶剂是从甲基异丙基苯、四氢化萘、异丙苯、十氢萘、杜烯、环己基苯、二己基苯、四甲基苯、二丁基苯中选择的至少一种。

15 6. 按权利要求 1~3 任一项所述的组合物，其中，含有前述苯衍生物的至少一种的前述溶剂，含有沸点 180℃ 以上的其它溶剂。

7. 按权利要求 1 所述的组合物，其中，前述苯衍生物的蒸汽压(室温)为 0.10~10mmHg。

20 8. 按权利要求 7 所述的组合物，其中，前述苯衍生物是 1,2,3,4-四甲基苯。

9. 按权利要求 7 所述的组合物，其中，前述苯衍生物是蒸汽压为 0.10~0.50mmHg 的苯衍生物的至少一种和蒸汽压为 0.50~10mmHg 的苯衍生物的至少一种的混合物。

25 10. 按权利要求 9 所述的组合物，其中，前述蒸汽压为 0.10~0.50mmHg 的苯衍生物是四甲基苯。

11. 按权利要求 9 所述的组合物，其中，前述蒸汽压为 0.10~0.50mmHg 的苯衍生物是环己基苯。

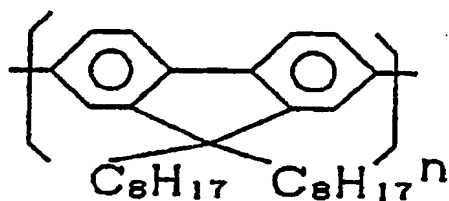
12. 按权利要求 9~11 任一项所述的组合物，其中，前述蒸汽压为 0.50~10mmHg 的苯衍生物是二乙基苯和/或均三甲苯。

30 13. 按权利要求 1~12 任一项所述的组合物，其中，前述功能材料是有机 EL 材料。

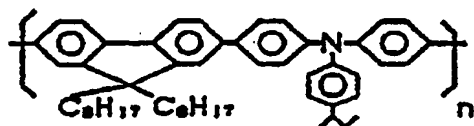
14. 按权利要求 13 所述的任一种组合物，其中，前述有机 EL 材

料是茛类高分子衍生物的至少一种。

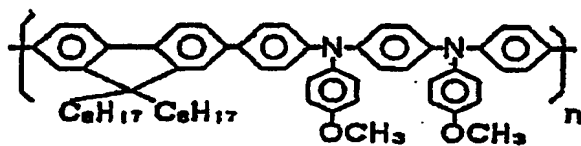
15. 按权利要求 14 所述的组合物, 其中, 前述茛类高分子衍生物是下述化合物 1 至 5 的化合物。



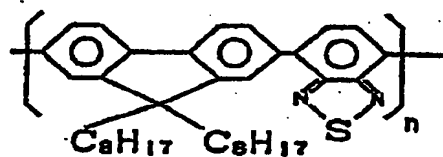
化合物 1



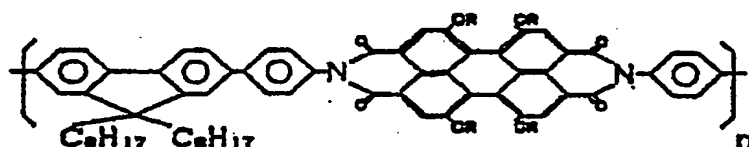
化合物 2



化合物 3



化合物 4



化合物5

16. 按权利要求 1-12 任一项所述的组合物, 其中, 前述功能材料是二氧化硅玻璃的前体。

5 17. 按权利要求 1-12 任一项所述的组合物, 其中, 前述功能材料是滤色片用材料。

18. 按权利要求 1-17 任一项所述的组合物可用于喷墨法。

19. 一种膜的制造方法, 其特征在于, 将按权利要求 1-18 任一项所述的组合物供给并分别打在基材上后, 再将该基材热处理。

10 20. 按权利要求 19 所述的膜的制造方法, 在通过喷出装置将前述组合物喷出分别打在基板上后, 再将基板在较喷出温度更高的温度下处理。

21. 按权利要求 20 所述的膜的制造方法, 在高温处理时一边加压一边加热。

15 22. 按权利要求 20 或 21 所述的膜的制造方法, 在高温处理后原封不动地马上减压除去溶剂。

23. 按权利要求 20-22 任一项所述的膜的制造方法, 其中, 前述喷出装置是喷墨印刷装置。

20 24. 一种功能元件, 其特征在于, 它是采用按权利要求 1-18 任一项所述的组合物形成的。

25. 按权利要求 24 所述的功能元件, 其中, 前述功能元件是显示元件。

26. 按权利要求 25 所述的功能元件, 其中, 前述显示元件, 在第一及第二电极之间具备发光材料层, 该发光材料层是采用前述组合物所形成构成的。

27. 按权利要求 26 所述的功能元件, 其中, 在前述第一电极和前述发光材料层之间, 设置正孔注入/输送层。

28. 按权利要求 25~27 任一项所述的功能元件, 其中, 前述显示元件是有机 EL 元件。

29. 一种功能元件的制造方法, 它是按权利要求 26 所述的功能元件的制造方法, 其特征在于, 在具有第一电极的基材上, 选择性地供给前述组合物, 形成发光材料层图形, 接着在该发光材料层图形上形成第二电极。

30. 按权利要求 29 所述的功能元件的制造方法, 其中, 选择性地供给前述的组合物并热处理形成发光材料层图形。

31. 按权利要求 30 所述的功能元件的制造方法, 其中, 在 40℃~200℃ 的温度范围内进行前述热处理。

32. 按权利要求 30 或 31 所述的功能元件的制造方法, 其中, 在加压下进行前述热处理。

33. 按权利要求 30~32 任一项所述的功能元件的制造方法, 其中, 对于前述热处理, 在组合物完全干燥前减压。

34. 按权利要求 29~33 任一项所述的功能元件的制造方法, 其中, 在具有第一电极的前述基材上, 采用含有极性溶剂的溶液, 在用喷墨法形成正孔注入/输送层之后, 在该正孔注入/输送层上, 形成前述发光材料层图形, 得到有机 EL 元件。

35. 按权利要求 29~33 任一项所述的功能元件的制造方法, 其中, 作为前述功能元件, 得到有机 EL 元件。

## 说明书

## 组合物及膜的制造方法以及功能元件及其制造方法

## 技术领域

- 5 本发明涉及一种用于采用喷出装置形成功能性材料图形膜的可以稳定喷出的组合物(喷出组合物)、及采用该组合物形成均匀膜(功能膜)的膜制造方法, 以及具备采用前述组合物所形成的发光材料层的功能元件、特别是适用于发光显示用途的有机 EL 元件等功能元件(显示元件)及其制造方法。

## 10 技术背景

以往, 功能材料图形化是通过光刻法进行的。由于这种方法存在成本高、工序复杂的缺点, 所以最近正在研究简便且有可能降低成本的通过喷出装置使功能材料进行构图。特别是正在研究采用喷墨印刷装置的方法。

- 15 例如, 作为采用喷墨印刷装置的微细构图的例子, 可以列举液晶显示体用的滤色片制造的例子。这是通过具有打出红、绿、蓝三色油墨喷嘴的印刷装置, 适宜地分别打出红、绿、蓝染料或颜料油墨等, 作成滤色片的例子。这种制造方法所采用的油墨通常是水溶性的极性油墨。这样的水溶性油墨, 为防止由于干燥引起喷嘴堵塞, 多数情况下添加甘油等溶剂。

- 20 又例如, 采用将有机荧光材料等发光材料油墨化, 通过喷墨法将该油墨(组合物)喷出供给基材上, 进行发光材料的成型的方法, 正在开发具有将该发光材料层挟持在阳极及阴极之间的结构的彩色显示装置, 特别是作为发光材料采用有机发光材料的有机 EL(电致发光)显示装置。

25 这种彩色显示装置(有机 EL 显示装置)的制作, 可以例如按如下制作。

- 首先, 将荧光材料溶解在适当的溶剂中作成油墨。将这种油墨(组合物)喷出, 以覆盖作为有机 EL 显示装置阳极的附带透明电极基材上的该透明电极。在此, 电极是在单面形成的, 或者是具有长方形、嵌镶形的图形形状等, 具有接上电源就可以被驱动的结构。然后, 干燥除去油墨溶剂形成发光材料层, 之后通过蒸镀、喷镀等方法使功函数
- 30

小的金属,例如,银、锂、钙、铝等金属适宜的堆积在此发光材料层上形成阴极。这样,得到具有将该发光材料层挟持在阳极及阴极之间结构的显示装置。

5 按以往的这种喷墨印刷法的图形的形成方法具有无制板、省资源、省力等非常优异的特征,相反其缺点是受制于组合物(喷出组合物)中采用的材料。

10 对于喷墨法,作为喷出组合物的溶剂成分,使用例如,乙醇、水等溶剂,但对于非极性或极性弱的功能材料或高分子功能材料(发光材料等),不溶解于这些溶剂中。而且,还存在与水和醇反应或由于醇而分解,功能材料不能使用等缺点。

15 还有,作为溶解功能材料的溶剂,在使用苯、甲苯、二甲苯等良好地溶解非极性材料的溶剂的情况下,由于沸点低(蒸汽压高)、易干燥,存在容易引起喷孔堵孔的缺点。而在喷出时或喷出后膜形成过程中,有时由于溶剂的挥发带走气化热,降低喷出组合物的温度,促进功能材料析出。此外,在功能材料为多成分体系的情况下,也存在发生相分离,导致不均匀,以至不能完成功能膜本来的作用的缺点。

20 进一步,在硬性地将不能这样简单使用的溶解度小的材料强制使用,将喷出组合物的浓度变浓的情况下,产生析出和堵孔等。在为阻止堵孔而将浓度变稀的情况下,为表现出功能材料的特性,必需多次喷出,存在需要增加工序数等缺点。

本发明的目的在于提供一种替代以往功能材料构图方法的光刻法可以采用喷墨印刷法,作为功能材料可以使用非极性或极性弱的材料和与水容易反应的反应性材料的组合物。

25 而本发明的另一个目的在于提供一种组合物,该组合物可以防止喷出时堵孔,达到稳定喷出,防止喷出中内容物的析出及进一步防止喷出后的膜形成中的相分离。另外,本发明的又一个目的在于提供一种均匀膜(功能膜)的制造方法、一种有机 EL 元件等功能元件(显示元件)及其制造方法。

### 30 发明的公开

本发明通过提供一种组合物而达到上述目的,该组合物的特征在于它是由至少含一种具有一个以上的取代基,且该取代基的碳原子数

的总数为 3 以上的苯衍生物的溶剂和功能材料构成的组合物。

而本发明还提供一种膜的制造方法，特征在于采用前述组合物所形成。另外，本发明还提供一种在第一及第二电极之间具备采用前述组合物所形成的发光材料层的功能元件及其制造方法。

#### 5 附图的简要说明

第一图是模式地表示作为采用本发明组合物的功能性薄膜及功能元件的有机 EL 元件的制造工序的斜视图。第二图是模式地表示作为采用本发明组合物的功能元件的有机 EL 元件的制造工序的一部分(基板形成工序~正孔注入/输送层形成工序)简略断面图。第三图是模式地表示作为采用本发明组合物的功能元件的有机 EL 元件的制造工序的一部分(发光层形成工序~密封工序)简略断面图。

#### 实施本发明的最佳状态

下面详细说明本发明的组合物及膜的制造方法以及功能元件及其制造方法。

本发明的组合物特征在于它是由至少含一种具有一个以上的取代基，且该取代基的碳原子数的总数为 3 以上的苯衍生物的溶剂和功能材料构成的组合物。

另外，在此所谓的“该取代基的碳原子总数为 3 以上”是指苯衍生物上取代的取代基全部的碳原子总数(和)在 3 以上。因此，例如即使具有一个取代基的碳原子数为 1 或 2 的甲基或乙基，那么与其它的取代基相加的碳原子数变为 3 以上的，都包括在本发明的前述苯衍生物内。

本发明的组合物所采用的前述苯衍生物，是具有如前述 1 个以上取代基的。作为这种单取代基，如果全部取代基的碳原子总数为 3 以上，没有特殊的限制，可以列举例如，直链或支链的脂肪族烷基、脂环式烷基和芳香族烷基等，进一步，这些烷基中也可以含有氧原子、氮原子和硫原子等杂原子。而各取代基之间也可以相互结合形成环烷烃环等环结构。

而前述苯衍生物其碳原子总数为如前述在 3 以上，但从可以进一步提高非极性或极性弱的功能材料的溶解性方面考虑，优选在 3~12，更优选在 3~6。



前述苯衍生物作为至少含有它的溶剂用于本发明的组合物中。作为这样的溶剂，即可以由前述例示的苯衍生物的 1 种组成的单一溶剂或由该苯衍生物的二种以上组成的混合溶剂，还可以是由前述苯衍生物与前述苯衍生物以外的溶剂的混合物。

- 5       在此，作为前述苯衍生物以外的溶剂，在二甲苯、甲苯等具有 1 个以上取代基，该取代基的碳原子总数为 2 以下(小于 3)的苯衍生物，或无取代基的苯化合物之外，可以列举用不含碳原子的取代基取代的苯衍生物等。

- 10       作为本发明的组合物所用的功能材料，没有特殊的限制，即使是非极性或极性弱的材料、易与水反应的反应性材料也可以使用。作为这样的功能材料，可以采用适应本发明用途的材料，例如，可以列举的有，有机 EL 材料等发光材料、二氧化硅玻璃的前体、滤色片用材料、有机金属化合物等导电性材料、电介质或半导体材料等，特别优选有机 EL 材料、二氧化硅玻璃的前体、滤色片用材料。

- 15       本发明的组合物可用于各种用途，但特别适宜用于喷墨法。

- 20       如果使用必须有本发明的上述苯衍生物的组合物时，特别地，可溶材料选择性变广，至少可以防止喷出过程中的干燥，以至能够稳定喷出，可以得到均匀、均质且微细的膜(功能膜)。为制作这种优异的膜，可通过将前述本发明的组合物喷出供给并分别打在基材上后，再将该基材热处理(加热)等。具体地，可以列举通过喷出装置将本发明的组合物喷出分别打在基板上后，再将基板在较挤出时温度高的温度下处理的方法等。一般喷出温度是室温，喷出后加热基板。通过这样的处理，喷出后由于溶剂挥发温度降低而析出的内容物被再溶解，无相分离，可以得到均匀、均质的膜。

- 25       加热处理的温度在室温附近看不出什么效果，在 40℃ 以上出现效果。如果加热超过 200℃，溶剂蒸发效果变无。因此，作为加热处理温度，优选 40℃ ~ 200℃。更优选在 50℃ ~ 200℃ 加热，因此可以得到更均匀、均质的功能膜。通过这样加热处理温度的设定，可以得到如下效果。特别是在通过喷墨法喷出组合物(油墨)的情况下，一般认为溶剂汽化，油墨滴的温度下降，内容物析出。油墨的内容物为 2 种以上成分构成的情况下，有时从均匀混合体系向不均匀混合体系变化。这时，在发光材料内发生相分离，以至得不到在均匀体系中可以
- 30

得到的色度、发光效率等。因此，通过在上述温度范围内加热热处理，所喷出的组合物的内容物被再溶解，具有进一步均化的效果。

而且，在膜的制造之际，不仅热处理(加热)，也可以根据需要减压、加压或将它们与加热组合而进行。

- 5       例如，作为减压和加热的组合，优选在加热处理后原封不动地马上减压除去溶剂。减压之际的压力从可以得到更均匀、均质的功能膜的方面考虑，优选在  $20 \times 10^{-3} \text{mmHg (Torr)}$  以下。通过这样操作，可以防止组合物浓缩时内容物的相分离。即，在一旦再溶解的内容物被浓缩之际，一气除去溶剂，在不均匀化之前均匀地固定内容物，由此可以防止内容物的不均匀化(相分离)，在所形成的发光材料层，可以得到所希望的当初目的的发光强度和色度。

而关于从加热处理开始到开始减压时的时间，根据喷出量和材料的特性设定。

- 15       作为将本发明的组合物用于喷墨法制作上述膜(功能膜)之际所使用的喷出装置，可以列举喷墨印刷装置、分配器等，优选喷墨印刷装置。

- 20       而在使用本发明的组合物时，可以得到特别是在发光显示用途中有用的有机 EL 元件等优异的功能元件。具体地，可以得到在第一及第二电极之间具备采用前述本发明的组合物形成的发光材料层的显示装置(优选在前述第一电极和前述发光材料层之间，进一步设置正孔注入/输送层所形成的装置)。

- 25       在此，所谓正孔注入/输送层是指具有从正孔等孔穴注入内部的功能，同时还具有以正孔等孔穴在内部输送的功能的层。通过设置这样的正孔注入/输送层，特别是由于有机 EL 元件的发光效率、寿命等元件特性的提高是优选的。

另外，作为功能元件，可以列举采用有机发光材料的薄、轻、低耗电、高视野角的所谓多色彩的显示元件，例如，除上述有机 EL 元件之外，具有多个象素，在各象素上设置薄膜晶体管等开关元件的显示器等。

- 30       在制造作为这种优异功能元件的显示装置时，优选按以下步骤等进行。即，在具有第一电极的基材上，选择性地供给前述本发明的组合物，并优选加热、或减压、加压或将它们与加热组合进行处理，形

成发光材料层图形，接着在该发光材料层图形上形成第二电极（优选在具有第一电极的前述基材上，采用含有极性溶剂的溶液，在用喷墨法形成正孔注入/输送层之后，在该正孔注入/输送层上，特别优选采用使用非极性溶剂的溶液形成前述发光材料层图形）。这样，可以得到优异的有机 EL 元件等。

作为上述功能元件中采用本发明组合物的功能膜的发光材料层，优选按前述膜（功能膜）的制造方法形成。

还有，作为在形成正孔注入/输送层时所采用的含有极性溶剂的溶液（组合物），可以列举例如，将聚亚乙基二羟基噻吩（ポリエチレンジオキシチオフエン）等聚噻吩类衍生物和将聚乙烯磺酸等成分，配合在 $\alpha$ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮及其衍生物、乙酸卡必醇酯、乙酸丁基卡必醇酯等乙二醇醚类等极性溶剂中的溶液等。通过采用这样的极性溶剂，可以不至喷孔堵塞而稳定喷出，成膜性优异，所以是优选的。

下面，将本发明的组合物按其优选的实施方案详述。

#### 第一实施方案

本发明组合物的第一实施方案是采用喷出装置形成功能材料图形膜时所采用的组合物，它是由至少含有具有 1 个以上取代基、且该取代基的碳原子数之和为 3 以上的苯衍生物的溶剂和功能材料构成的组合物。

通过本实施方案，可以良好地溶解非极性或极性弱的功能材料，扩大功能材料的选择性，同时在使用蒸汽压相对低的溶剂的情况下，从迟干性观点考虑，可以防止溶剂喷出时的堵孔，使稳定喷出成为可能，特别是通过后加热、或加压或加热后马上减压等处理与加热组合，可以使防止喷出后成膜时内容物析出和相分离奏效。

作为适合第一实施方案的、至少含有具有 1 个以上取代基、且该取代基的碳原子数之和为 3 以上的苯衍生物的溶剂，可以考虑异丙苯、甲基异丙基苯、环己基苯、十二烷基苯、二乙基苯、戊基苯、二戊基苯、丁基苯、四氢化萘和四甲基苯等单一溶剂、或这些溶剂的混合溶剂。或者也可以在这些单一溶剂、或混合溶剂中适当地加入二甲苯、甲苯和苯等。通过采用在此所例示的单一溶剂或混合溶剂，使溶

解非极性或极性弱的功能材料的组合物成为可能。即，材料的选择性变大。进一步，通过采用这样的单一溶剂或混合溶剂，可以防止堵孔。

第一实施方案的组合物所采用的苯衍生物的沸点优选在 200℃ 以上。作为这样的溶剂，有十二烷基苯、环己基苯、四氢化萘、二戊基苯和戊基苯等。通过采用这些溶剂，可以进一步防止溶剂挥发，尚优选。

作为第一实施方案的组合物中所采用的苯衍生物，优选十二烷基苯。作为十二烷基苯，既可以是单一的正十二烷基苯，还可以是异构体的混合物。

10 这种溶剂具有沸点在 300℃ 以上，粘度在 6mPa·s 以上 (20℃) 的特性，这种单一溶剂当然也可以，而通过加入其它溶剂，可以防止组合物干燥，是优选的。而在上述溶剂中除十二烷基苯以外粘度比较小，因此通过加入这种溶剂也可以调整粘度，所以是非常优选的。

作为适于第一实施方案的功能材料，可以考虑有机 EL 材料。特别优选由无极性或极性弱的材料构成的有机 EL 材料。也可以考虑例如，由(聚)对苯撑亚乙烯基 ((ポリ)パラフェニレンビニレン) 类、聚亚苯基 (ポリフェニレン) 类、聚芴类、聚乙烯吡咯类衍生物组成的 EL 材料、其它可溶于苯衍生物的低分子有机 EL 材料和高分子有机 EL 材料等。也有可能使用例如，红荧烯、茈、9,10-二苯基蒽、四苯基丁二烯、萘啉酮、(ナイルレッド)、香豆素 6、喹吖酮、聚噻吩衍生物等。而对于作为有机 EL 显示体的周围材料的电子输送性、孔穴输送性材料也有可能使用。

25 还有，作为适于第一实施方案的功能材料，在前述有机 EL 材料之外，也可以考虑多用于半导体等的层间绝缘膜的硅玻璃的前体物质的聚硅氮烷(例如，东燃制品)、有机 SOG 材料等。

进一步，作为形成第一实施方案组合物的功能材料，也优选滤色片用材料。作为该滤色片用材料，可以选择苏米卡坚牢红染料 B(商品名，住友化学制染料)、卡雅隆坚固黄 GL(商品名，日本化药制染料)、大爱散利顿坚牢亮蓝-B(品名，三菱化成制染料)等各种升华染料。

30 进一步，作为功能材料也可以采用有机金属化合物。或者只要是溶解于前述溶剂，无论是怎样的功能材料都可能作为组合物使用。

通过使用第一状态的组合物，可以制作采用喷出装置的功能材料

的构图膜等的功能膜。这种功能膜的制作方法可以按前述膜的制造方法进行。即，将第一实施方案的组合物喷出供给并分别打在基材上后，再将该基材优选在  $40^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  加热处理，由此可以得到功能膜。特别地对于第一实施方案，通过将此加热温度设定在  $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，可以  
5 得到更均匀、均质的功能膜，所以更优选。而对于第一实施方案，优选在高温处理时，一边加压一边加热。通过这样操作，可以延迟加热时溶剂的挥发，内容物再溶解更趋完美。其结果，可以得到更均匀、均质的功能膜。加压之际的压力，从可以得到更均匀、均质的功能膜方面考虑，优选在  $1520 \sim 76000\text{mmHg}$  ( $2 \sim 100$  大气压)。

10 而对于第一实施方案的组合物加热处理，优选在组合物完全干燥之前通过如前述的减压等除去溶剂。

作为适用于第一状态的组合物的喷出装置，可以采用喷墨印刷装置和分配器等，而喷墨印刷装置由于其细微性和正确性而更优选，通过采用该喷墨印刷装置可以简便且低成本地制造细微功能膜。

15 通过使用第一实施方案的组合物，可以适宜地得到作为前述功能元件有用的有机 EL 元件等的显示装置(优选在前述第一电极和前述发光材料层之间，设置正孔注入/输送层所形成的显示装置)。

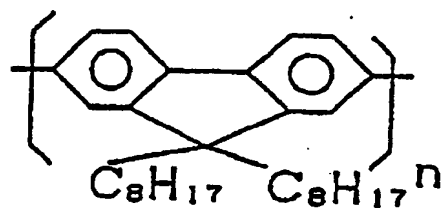
## 第二实施方案

20 本发明组合物的第二实施方案是含有至少包括十二烷基苯的溶剂和下述化合物 1 至 5 中的至少一种苄类高分子衍生物的组合物。即，第二实施方案是在本发明的组合物中，作为适合本发明第二实施方案的、至少包括具有 1 个以上取代基、且该取代基的碳原子数之和为 3 以上的苯衍生物的溶剂，采用至少包含十二烷基苯的溶剂，作为  
25 适合第二实施方案的功能材料，采用化合物 1 至 5 中的至少一种苄类高分子衍生物。

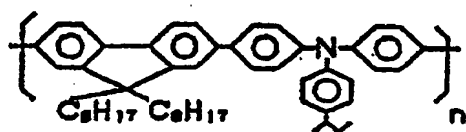
本实施方案是较前述第一实施方案更优选的方案，使用十二烷基苯之类蒸汽压低的溶剂，从迟干性的观点考虑使如下结果奏效。即，防止溶剂喷出时的堵孔，将稳定喷出变为可能，特别优选的是通过后  
30 述的加热及加压或加热后马上减压，可以得到无相分离且均匀的膜。

本发明实施方案如上述，是较第一实施方案更优选的状态，所以关于在本方案下未详述的地方，适宜采用前述第一实施方案所详述

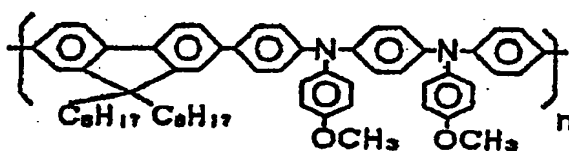
的。



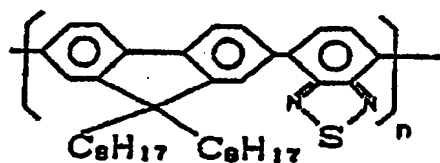
化合物1



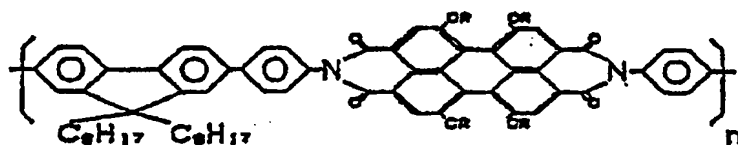
化合物2



化合物3



化合物4



化合物5

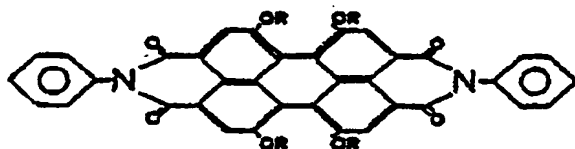
详述第二实施方案。该实施方案的组合物，是通过使用十二烷基

苯作为其溶剂，在将该组合物用作喷墨法形成图形时的油墨组合物的情况下，由于显示该十二烷基苯的迟干性效果，因此，可以防止由油墨喷头喷出时的过度干燥，特别是可以防止在油墨喷头中的堵孔。而且，即使喷出后喷出物也以液态残存在被喷出材料上，有可能进行加热等后处理。进一步，上述特定结构的苧类高分子衍生物(化合物 1-5)，作为发光材料配合使用，发光强度高，而由于极性弱，所以对十二烷基苯溶解性良好，通过这种发光材料与溶剂的组合，特别是作为有机 EL 显示装置构成构件，可能良好地进行构图。

对于第二实施方案的组合物，作为溶剂，可以在十二烷基苯中混合使用能溶解发光材料的各种第二溶剂。优选混合使用沸点 140℃ 以上的溶剂。作为这种沸点 140℃ 以上的第二溶剂，可以使用甲基异丙基苯、四氢化萘、异丙苯、十氢萘、杜烯、环己基苯、二己基苯、四甲基苯和二丁基苯等。特别优选采用含有苯环上具有碳原子数 3 个以上的取代基的化合物的溶剂。而且优选采用四氢化萘、1,2,3,4-四甲基苯、1,2,3,5-四甲基苯、环己基苯、十氢萘和二丁基苯等沸点 180℃ 以上的溶剂。通过加入这些溶剂，可以调节油墨组合物的浓度和干燥速度。而且也具有降低十二烷基苯的高粘性的效果。进一步，作为具有上述 180℃ 沸点的溶剂采用了四氢化萘的组合物，具有可以将其浓度浓缩的优点。此外，作为溶剂可以采用甲苯、二甲苯、氯仿和四氯化碳等。

作为适合第二实施方案的功能材料的发光材料，在上述特定的苧类高分子衍生物之外，还宜选用(聚)对苯撑亚乙烯基衍生物、聚亚苯基衍生物、聚乙烯吡啶类衍生物、聚噻吩衍生物、花类色素、香豆素类色素、若丹明类色素和非极性或极性弱的材料等，也可以使用其它可溶于苯衍生物的低分子有机 EL 材料和高分子有机 EL 材料等。也有可能使用例如，红荧烯、花、9,10-二苯基蒽、四苯基丁二烯、萘啶酮(ナイルレッド)、香豆素 6、噻吡酮等。而对于构成有机 EL 显示装置的孔穴输送材料和电子输送材料等也有可能适宜使用。

而作为发光材料，也可以再加上具有下述结构的化合物(6)。



化合物 6

通过使用第二实施方案的组合物，与前述第一实施方案同样，可以适宜地得到作为前述功能元件有用的有机 EL 元件等的显示装置（优选在前述第一电极和前述发光材料层之间，设置正孔注入/输送层所形成的显示装置）。

在使用第二实施方案组合物制作前述发光材料层之际，例如，如前所述，通过喷出装置将该组合物喷出分别打在基板上后，再将该基板在较喷出时温度高（优选 40~200℃）的温度下加热处理。加热处理工序在越高温度下处理越好，在使用低沸点溶剂的情况下，喷出后马上终止干燥，有恐不能充分得到此工序的优点。按本实施方案，由于采用高沸点溶剂十二烷基苯，因此，通过热处理，所喷出的组合物的内容物被再溶解，更进一步均化，这样的前述效果变得极大。

上述组合物的加热处理优选在与前述第一实施方案情况同样的温度下进行。而且，上述组合物的加热处理与前述第一实施方案同样，优选在加压下进行，进一步，在上述组合物的热处理中，优选在组合物完全干燥之前，通过减压等除去溶剂。

### 20 第三实施方案

本发明组合物的第三实施方案是由至少含有一种具有 1 个以上取代基、该取代基的碳原子数之和为 3 以上、且蒸汽压（室温，以下相同）为 0.10~10mmHg 的苯衍生物的溶剂，和功能材料构成的组合物。即，第三实施方案是在本发明的组合物中，作为适合本发明第三实施方案的、至少含具有 1 个以上取代基、该取代基的碳原子数之和为 3 以上的苯衍生物的溶剂，是采用至少含蒸汽压为 0.10~10mmHg 的苯衍生物的溶剂。

通过本实施方案，在将非极性或极性弱的功能材料良好溶解的同时，还使如下结果奏效，即，防止溶剂喷出时堵孔，使稳定喷出成为



可能,而且可以达到防止喷出中的内容物析出、喷出后成膜时的相分离。特别地,如果使用上述范围内的蒸汽压的溶剂,在某种程度难以干燥,材料不发生相分离的程度下,可以得到具有加快干燥之类平衡的特性,在室温自然干燥下无相分离状态下成膜。

- 5 作为第三实施方案组合物所采用的前述蒸汽压为  $0.10 \sim 10\text{mmHg}$  的苯衍生物至少含一种的溶剂,可以列举 1,2,3,4-四甲基苯、1,2,3,5-四甲基苯、环己基苯、戊基苯、均三甲基苯、异丙苯、甲基异丙基苯、二乙基苯、四氢化萘、十氢萘等,它们中特别优选 1,2,3,5-四甲基苯。

- 10 而作为前述苯衍生物,也优选蒸汽压为  $0.10 \sim 0.50\text{mmHg}$  的苯衍生物的至少一种和蒸汽压为  $0.50 \sim 10\text{mmHg}$  的苯衍生物的至少一种的混合物。

在此,作为前述蒸汽压  $0.10 \sim 0.50\text{mmHg}$  的苯衍生物优选四甲基苯或环己基苯。

- 15 而作为前述蒸汽压  $0.50 \sim 10\text{mmHg}$  的苯衍生物,优选二乙基苯和/或均三甲基苯。

- 作为适合第三实施方案组合物的功能材料,没有特殊的限制,例如,可以将前述有机 EL 材料、硅玻璃的前体物质等适用于本实施方案,特别优选茈萸类高分子衍生物的至少一种,尤其优选前述第二实施方案组合物中所采用的前述化合物 1~5。因此,作为本实施方案所采用的功能材料,适宜采用前述第二实施方案中说明的作为功能材料的发光材料。
- 20

- 另外,第三实施方案组合物,通过成膜后加热或加热和减压的组合除去溶剂,可以得到特定的优异元件。这时,加热温度优选  $40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ,特别优选  $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。而减压时的压力优选  $20 \times 10^{-3}\text{mmHg}$  以下。而喷出后(在基板上全面喷出后)即使液滴残存,也可以在加热或加热和减压组合下成膜。
- 25

- 通过使用第三实施方案的组合物,与前述第一及第二实施方案同样,可以适宜地得到作为前述功能元件有用的有机 EL 元件等的显示装置(优选在前述第一电极和前述发光材料层之间,设置正孔注入/输送层所形成的显示装置)。
- 30

下面，举实施例更具体地说明本发明。但是，本发明并不受这些实施例的任何限制。

### 第一实施方案的实施例

#### 实施例 1-1

5 在附带 ITO(氧化铟锡)透明电极玻璃基板的具有电极的侧面，涂敷聚乙烯基吡啶的四氢呋喃溶液，通过喷涂法形成 0.1 微米的聚乙烯吡啶膜。在该膜上，采用喷墨印刷装置，将聚己基羟基亚苯基亚乙烯基的二甲苯/四氢化萘的 0.1wt%混合溶液(二甲苯/四氢化萘 = 1/4，体积比)按所定的形状喷出。进一步，在其上蒸镀铝。

10 由 ITO 和铝引出导线，以 ITO 为阳极，铝为阴极，外加 10 伏电压，果然以规定的形状按橙色发光。在以往喷出只以二甲苯为溶剂油墨的情况下，干燥速度快，发生堵孔，以至马上就不能使用，与此相反，通过本方法，不至发生堵孔。

#### 实施例 1-2

15 在甲基异丙基苯/四氢化萘的混合溶液(甲基异丙基苯/四氢化萘 = 1/1)中，将聚硅氮烷的 20wt%二甲苯溶液(东燃制)相对于混合溶剂调配成 20%(体积比)。将这样得到的聚硅氮烷溶液用喷墨装置喷出在塑料制液晶面板面上达到全润湿，然后干燥。反面也进行相同处理，作成双面聚硅氮烷膜。将此面板放入 85℃、90%的恒温恒湿槽中并放置 20 分钟，作成二氧化硅玻璃膜。取出此面板干燥后，从两侧粘合使两枚偏振片成直角。

通过这种方法，聚硅氮烷的用量与喷镀法相比骤减，在几乎无损耗下形成二氧化硅玻璃膜。而且，液晶面板的气体透过率被改善并且液晶面板的寿命也被改善。

25

#### 实施例 1-3

甲基异丙基苯/四氢化萘的混合溶液(甲基异丙基苯/四氢化萘 = 1/1)中，将聚硅氮烷的 20wt%二甲苯溶液(东燃制)相对于混合溶剂调配成 20%(体积比)。将这样得到的聚硅氮烷溶液用喷墨装置喷出在形成半导体元件及实施了铝配线的硅基板上，整面涂敷。涂敷后在 30 150℃干燥 20 分钟，然后在水蒸气气氛下在 350℃焙烧 2 小时。

其结果，与喷涂法的情况相比，可以得到略相同特性的由于二氧

化硅玻璃作用而形成的平坦膜。但是，用量减少两位左右。

#### 实施例 1-4

进一步详细说明本发明的实施方案。如图 1 所示，在划分为嵌镶形状的 ITO(氧化铟锡)透明电极及包围透明电极的附带堤坝的玻璃基板的电极上，将溶解发红、绿、蓝色的有机 EL 材料的如下所述的喷出组合物，通过如按各色排列为嵌镶形状的喷墨印刷装置分别打印。固态物相对于溶剂的比例都在 0.4%(重量/体积)。图 1 中，1、2、3、4、5 分别表示喷嘴、玻璃基板、ITO 透明电极、堤坝(间壁)、组合物(油墨滴)。

#### 10 喷出组合物

溶剂 十二烷基苯/四氢化萘(1/1, 体积比)

红 聚芴/花染料(98/2, 重量比)

绿 聚芴/香豆素染料(98.5/1.5, 重量比)

蓝 聚芴

15 将由喷出所得的基板在 100℃加热，除去溶剂后在此基板上进行适当的金属掩蔽，蒸镀 2000 埃的铝。

由 ITO 和铝引出导线，以 ITO 为阳极，铝为阴极，外加 15 伏电压，果然以规定的形状按红、绿、蓝色发光。在以往喷出只以二甲苯为溶剂的油墨的情况下，干燥速度快，发生堵孔，以至马上就不能使用，与此相反，通过本方法，不至发生堵孔。而且，由于喷出后加热基板再溶解内容物，因此，可以防止内容物分离，对发光光谱等无任何问题。采用二甲苯等低沸点溶剂的情况下，喷出后马上开始干燥，由于气化热的除去等内容物析出，发生相分离，引起发光光谱的变化，是不希望的。

25 如果上述各 ITO 电极与 TFT 元件联接，可以通过有机 EL 制作与现在通用的液晶显示器相同的显示器。

#### 实施例 1-5

将与实施例 1-4 同样喷出的基板在 100℃干燥 1 分钟后，马上在减压(2mmHg)下除去溶剂。用这样操作所得的基板，通过与实施例 1-4 同样的方法，作成面板点亮，可以得到与实施例 1-4 同样的结果。

#### 实施例 1-6

将与实施例 1-4 同样喷出的基板设置在玻璃钟罩内，封入氮气将内压变成 2 个大气压，在 100℃ 干燥除去溶剂。用这样操作所得的基板，通过与实施例 1-4 同样的方法，作成面板点亮，可以得到与实施例 1-4 同样的结果。

5

## 第二实施方案的实施例

### 实施例 2-1

本实施例制作彩色显示装置。

本实施例中的工序也与前述的第一实施方案的实施例同样，可以  
10 通过图 1 说明。即，在图 1 所示的结构中，ITO 透明电极 3 是以点状  
构图方式形成的，各自独立，直联在 TFT 元件(未图示)上形成象素且  
可以驱动。用各象素(ITO 透明电极 3 的点)的边界部分划分各象素那  
样形成堤坝 4，从喷孔所打出的组合物(油墨组合物)5 被供给并附着  
在由堤坝 4 所间隔的 ITO 透明电极上。作为组合物，由于采用三色的  
15 发光材料，所以可以制作多色发光显示器。

首先，作为组合物(油墨组合物)用如下表 1 所示的配方对应于溶  
剂配合发光材料调制三种组合物。作为发光材料从前述本发明特征性  
的化合物 1-5 中选择，进一步，根据需要采用化合物 6。

其次，采用喷墨装置将该组合物喷出在具有由聚酰亚胺构成的堤  
20 坝 4、按在每个象素上设置 TFT 的基板(TFT 基板)上。所喷出的区域(用  
堤坝 4 所划分的区域)的大小为  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ ，间距为  $70\mu\text{m}$ ，组  
合物(油墨组合物)喷出间距作成  $70\mu\text{m}$ 。在油墨喷头中不发生堵孔的  
情况下良好地喷出，可以得到三种油墨按嵌镶状排列的基板。

25

30

表 1

	发光材料	溶剂
R(红)油墨	化合物 1 0.70g 化合物 2 0.2g 化合物 6 0.1g	十二烷基苯 100ml 四氢化萘 100ml
G(绿)油墨	化合物 1 0.76g 化合物 2 0.2g 化合物 4 0.04g	十二烷基苯 100ml 四氢化萘 100ml
B(蓝)油墨	化合物 1 0.78g 化合物 2 0.15g 化合物 3 0.07g	十二烷基苯 100ml 四氢化萘 100ml

将此基板于氨气氛下在 100℃ 的电热板上热处理得到发光层。所得的发光层的膜厚为 0.08~0.1 $\mu$ m。另外,在发光层上依次蒸镀氟化锂(100nm)、钙(100nm)、铝(150nm),用环氧树脂密封所得的叠层

5 结构,得到有机 EL 显示装置。

将各 ITO 透明电极(头)上所设置的 TFT 元件用 10 伏驱动,果然,可以按像素显示所希望的颜色(相当于该像素上所设置的发光层的颜色)。而且也可以显示动画。特别地,对喷出 G 油墨的像素测定发光

10 波长光谱 440nm 和 530nm 的峰值比(440nm/530nm)是 1.0,显示出视觉上良好的绿色。

#### 实施例 2-2

用如下表 2 所示的组成对应溶剂配合发光材料,调制三种组合物(油墨组合物),与实施例 2-1 同样操作,采用喷墨装置,如图 1 所示,喷出在具有由聚酰亚胺构成的堤坝 4 的基板(TFT 基板)上。所喷

15 出的区域(用堤坝 4 所划分的区域)的大小为 30 $\mu$ m $\times$ 30 $\mu$ m,间距为 70 $\mu$ m,喷出间距作成 70 $\mu$ m。在油墨喷头中不发生堵孔的情况下良好地喷出,可以得到三种油墨按嵌镶状排列的基板。

表 2

	发光材料	溶剂
R(红)油墨	化合物 1 0.70g 化合物 2 0.2g 化合物 5 0.1g	十二烷基苯 100ml 四氢化萘 100ml
G(绿)油墨	化合物 1 0.76g 化合物 2 0.2g 化合物 4 0.04g	十二烷基苯 100ml 四氢化萘 100ml
B(蓝)油墨	化合物 1 0.78g 化合物 2 0.15g 化合物 3 0.07g	十二烷基苯 100ml 四氢化萘 100ml

将此基板于氮气气氛中在 100℃ 的电热板上热处理得到发光层。所得的发光层的膜厚为 0.08~0.1 μm。再在上述发光层上依次蒸镀氟化锂(100nm)、钙(100nm)、铝(150nm)，用环氧树脂密封所得的叠层结构，得到有机 EL 显示装置。

5 将各 ITO 透明电极(头)上所设置的 TFT 元件用 10 伏驱动，可以按象素显示所希望的颜色(相当于该象素上所设置的发光层的颜色)。而且也可以显示动画。特别地，对喷出 G 油墨的象素测定发光波长光谱 440nm 和 530nm 的峰值比(440nm/530nm)是 1.0，显示出视觉

#### 10 实施例 2-3

与实施例 2-1 同样操作，首先调制如表 1 所示组成的三种组合物(油墨组合物)，采用喷墨装置，如图 1 所示，将该油墨喷出在具有由聚酰亚胺组成的堤坝 4 的 TFT 基板上。在油墨喷头中不发生堵孔的情况下良好地喷出。

15 将此基板于氮气气氛中在 100℃ 的电热板上热处理 1 分钟，马上减压(水银柱 1mmHg)除去溶剂，得到发光层。所得的发光层的膜厚为 0.08~0.1 μm。进一步，在上述发光层上依次蒸镀氟化锂(100nm)、钙(100nm)、铝(150nm)，用环氧树脂密封所得的叠层结构，得到有机 EL 显示装置。

20 将各 ITO 透明电极(头)上所设置的 TFT 元件用 10 伏驱动，可以按象素显示所希望的颜色(相当于该象素上所设置的发光层的颜色)

色)。而且也可以显示动画。特别地,对喷出 G 油墨的像素测定发光波长光谱 440nm 和 530nm 的峰值比(440nm/530nm)是 1.8,显示出更良好的绿色。

#### 实施例 2-4

- 5 与实施例 1 同样操作,首先调制如表 1 所示组成的三种组合物(油墨组合物),采用喷墨装置,如图 1 所示,将该油墨喷出在具有由聚酰亚胺构成的堤坝 4 的 TFT 基板上。在油墨喷头中不发生堵孔的情况下良好地喷出。

- 10 将此基板于 2 个压力的氮气气氛中在 100℃ 的电热板上热处理 1 分钟,马上减压(水银柱 1mmHg)除去溶剂,得到发光层。所得的发光层的膜厚为 0.08~0.1 $\mu$ m。进一步,在上述发光层上依次蒸镀氟化锂(100nm)、钙(100nm)、铝(150nm),用环氧树脂密封所得的叠层结构,得到有机 EL 显示装置。

- 15 将各 ITO 透明电极(头)上所设置的 TFT 元件用 10 伏驱动,可以按像素显示所希望的颜色(相当于该像素上所设置的发光层的颜色)。而且也可以显示动画。特别地,对喷出 G 油墨的像素测定发光波长光谱 440nm 和 530nm 的峰值比(440nm/530nm)是 2.0,显示出更良好的绿色。

#### 实施例 2-5

- 20 在上述表 2-2 所示的组成中,配合环己基苯 100ml 替代四氢化萘,其它相同,相对溶剂配合发光材料调制三种组合物(油墨组合物),与实施例 2-1 同样,采用喷墨装置,如图 1 所示,喷出在具有由聚酰亚胺组成的堤坝 4 的 TFT 基板上。喷出间隔为 70 $\mu$ m,得到三种油墨按嵌镶状配列的基板。

- 25 将此基板于氮气气氛中在 130℃ 的电热板上热处理。所得的发光材料层的膜厚为 0.08~0.1 $\mu$ m。进一步,在上述发光材料层上依次蒸镀氟化锂(100nm)、钙(100nm)、铝(150nm)。

- 30 将各 ITO 透明电极(头)上所设置的 TFT 元件用 10 伏驱动,可以按像素显示所希望的颜色(相当于该像素上所设置的发光层的颜色)。而且也可以显示动画。

#### 实施例 2-6

用与实施例 2-5 同样的组成调制三种组合物(油墨组合物),与

同实施例同样，采用喷墨装置，如图 1 所示，将该油墨喷出在具有由聚酰亚胺组成的堤坝 4 的 TFT 基板上。

将此基板于 2 个大气压的氮气氛中在 180℃ 的电热板上热处理 1 分钟后马上减压 (1mmHg) 除去溶剂得到发光材料层。所得的发光层的膜厚为 0.08 - 0.1 μm。进一步，在上述发光层上依次蒸镀氟化锂 (100nm)、钙 (100nm)、铝 (150nm)。用环氧树脂将所得的叠层结构周围密封，得到有机 EL 显示装置。

用 10 伏电压驱动各 ITO 透明电极 (头) 上所设置的 TFT 元件时，可以按象素显示所希望的颜色 (相当于该象素上所设置的发光层的颜色)。而且也可以显示动画。

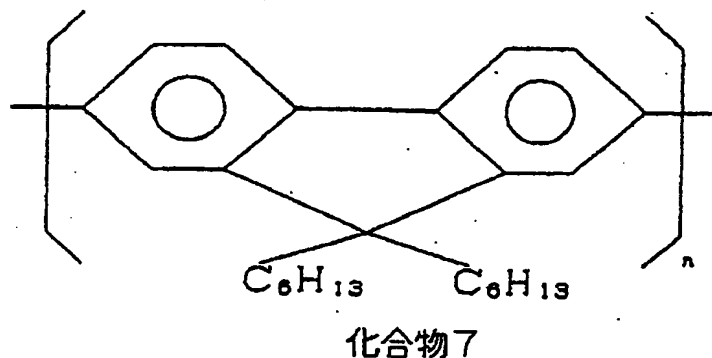
#### 比较例 2-1

用如下表 3 所示的组成调制对应溶剂配合发光材料的组合物 (R (红) 用油墨组合物)，与实施例 2-1 同样操作，采用喷墨装置，如图 1 所示，试图在具有由聚酰亚胺组成的堤坝 4 的基板 (TFT 基板) 上喷出。但是，在油墨喷头中发生堵孔，不能在基板上进行发光层的形成。

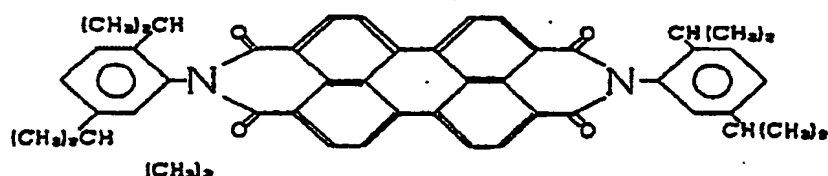
表 3

	发光材料	溶剂
R (红) 油墨	化合物 7 0.98g 化合物 8 0.02g	二甲苯 200ml

另外，本例中使用的发光材料化合物 7 及化合物 8 是具有如下结构的化合物。







化合物8

## 第三实施方案的实施例

## 实施例 3-1

- 5 首先, 作为组合物, 用下述表 4~9 所示的配方, 将功能材料(发光材料)的高分子化合物与溶剂配合调制成组合物 1~6(按各组合物, 分 R(红)、G(绿)、B(蓝)三种)。作为高分子化合物, 从是特别适合于第三实施方案的功能材料的化合物 1~化合物 5 中选择使用。

表 4(组合物 1)

	高分子化合物 (1%wt/v)			溶剂
R(红)	化合物 1 0.7g	化合物 2 0.2g	化合物 5 0.1g	二甲苯 100ml
G(绿)	化合物 1 0.76g	化合物 2 0.20g	化合物 4 0.04g	二甲苯 100ml
B(蓝)	化合物 1 0.78g	化合物 2 0.15g	化合物 3 0.07g	二甲苯 100ml

10

表 5(组合物 2)

	高分子化合物 (1%wt/v)			溶剂
R(红)	化合物 1 0.7g	化合物 2 0.2g	化合物 5 0.1g	均三甲苯 100ml
G(绿)	化合物 1 0.76g	化合物 2 0.20g	化合物 4 0.04g	均三甲苯 100ml
B(蓝)	化合物 1 0.78g	化合物 2 0.15g	化合物 3 0.07g	均三甲苯 100ml

表 6(组合物 3)

	高分子化合物 (1%wt/v)			溶剂
R(红)	化合物 1 0.7g	化合物 2 0.2g	化合物 5 0.1g	1, 2, 3, 4-四甲基苯 100ml
G(绿)	化合物 1 0.76g	化合物 2 0.20g	化合物 4 0.04g	1, 2, 3, 4-四甲基苯 100ml
B(蓝)	化合物 1 0.78g	化合物 2 0.15g	化合物 3 0.07g	1, 2, 3, 4-四甲基苯 100ml

表 7(组合物 4)

	高分子化合物 (1%wt/v)			溶剂	
R(红)	化合物 1 0.7g	化合物 2 0.2g	化合物 5 0.1g	二乙基苯 30ml	1, 2, 3, 4-四甲基苯 70ml
G(绿)	化合物 1 0.76g	化合物 2 0.20g	化合物 4 0.04g	二乙基苯 30ml	1, 2, 3, 4-四甲基苯 70ml
B(蓝)	化合物 1 0.78g	化合物 2 0.15g	化合物 3 0.07g	二乙基苯 30ml	1, 2, 3, 4-四甲基苯 70ml

5

表 8(组合物 5)

	高分子化合物 (1%wt/v)			溶剂	
R(红)	化合物 1 0.7g	化合物 2 0.2g	化合物 5 0.1g	均三甲苯 80ml	环己基苯 20ml
G(绿)	化合物 1 0.76g	化合物 2 0.20g	化合物 4 0.04g	均三甲苯 80ml	环己基苯 20ml
B(蓝)	化合物 1 0.78g	化合物 2 0.15g	化合物 3 0.07g	均三甲苯 80ml	环己基苯 20ml

表 9(组合物 6)

	高分子化合物 (1%wt/v)			溶剂	
R(红)	化合物 1 0.7g	化合物 2 0.2g	化合物 5 0.1g	十二烷基苯 30ml	1, 2, 3, 4-四甲基苯 70ml
G(绿)	化合物 1 0.76g	化合物 2 0.20g	化合物 4 0.04g	十二烷基苯 30ml	1, 2, 3, 4-四甲基苯 70ml
B(蓝)	化合物 1 0.78g	化合物 2 0.15g	化合物 3 0.07g	十二烷基苯 30ml	1, 2, 3, 4-四甲基苯 70ml

另外, 组合物 1~6 中采用的溶剂的蒸汽压(室温)如下.

	二甲苯	13.80
5	均三甲苯	1.73
	1, 2, 3, 4-四甲基苯	0.23
	二乙基苯	0.70
	环己基苯	0.193
	十二烷基苯	0.0000125

10 对于上述组合物, 按以下标准分别进行溶液稳定性、喷出性及相分离的评价. 它们的评价结果如表 10 所示.

溶液稳定性: 从调制时起在室温放置两日以上, 看是否可见析出(是否有浊度变化), 由此进行评价. 此外, 对于 G、B 的组合物观察在 650nm 的浊度变化, 对于 R 的组合物观察在 700nm 的浊度变化.

15 ○: 无浊度变化(透明溶液)

×: 有浊度变化(有析出)

喷出性: 观察组合物(油墨)液滴从压电驱动的油墨喷头(エプソン社制 MJ-930C)的飞行.

○: 极好.

20 ○: 良好(多少有些飞行弯曲, 但可以构图).

×: 引起飞行弯曲和堵孔.

相分离: 在 R、G、B 各色构图后, 用自然干燥膜的 PL 或 EL 发光光谱评价.

○: 不能观察到来自化合物 1 的短波长光谱.

25 ×: 可以观察到来自化合物 1 的短波长光谱.

表 10

	组合物	溶液稳定性	喷出性	相分离
比较品	1 (R, G, B)	○	×	—
本发明品	2 (R, G, B)	○	○	○
	3 (R, G, B)	○	○	○
	4 (R, G, B)	○	○	○
	5 (R, G, B)	○	○	○
	6 (R, G, B)	○	○	×

不过, 对于组合物 6, 与实施例 2-1~2-6 的条件同样, 在喷出后通过加热或加压下的加热处理时, 相分离变为“○”。

#### 5 实施例 3-2

##### 基板形成

按以下操作, 形成具有图 2(A) 所示象素的基板。在附带 TFT 的基板 11 上, 通过光刻法将 IT012、SiO<sub>2</sub>13 及聚酰亚胺 14 形成图形。这种 SiO<sub>2</sub> 及聚酰亚胺是构成堤岸(堤坝)的部分。这时, 在 SiO<sub>2</sub> 上设置  
10  $\phi 28\mu\text{m}$  的圆形开口部分, 进一步, 在其上的聚酰亚胺上设置  $\phi 32\mu\text{m}$  的圆形开口部分, 由此, 形成由这两个开口部分组成的圆形象素 15。这种象素间距 a 为  $70.5\mu\text{m}$ 。用 SiO<sub>2</sub> 及聚酰亚胺所间隔的上述圆形象素是通过喷墨方式将含有后述的有机 EL 材料的喷出组合物涂敷构图的构成部分。

#### 15 基板的等离子处理

然后, 在圆形象素被形成的上述基板上, 在图 2(B) 的箭头方向, 进行 O<sub>2</sub> 及 CF<sub>4</sub> 的连续大气压等离子处理。这种等离子处理条件如下。即, 在大气压下, 将动力设为 300W、电极-基板间距离设为 1mm。而且, 对于 O<sub>2</sub> 等离子体, 将 O<sub>2</sub> 气体流量设定为 80ccm、氦气流量设定为  
20 10 L/min、带子输送速度设定为 10mm/s, 对于 CF<sub>4</sub> 等离子体, 将 CF<sub>4</sub> 气体流量设定为 100ccm、氦气流量设定为 10 L/min、带子输送速度设定为 5mm/s。

##### 以喷墨方式进行的正孔注入/输送层的形成

将由表 11 所示的组成形成的组合物调制成正孔注入/输送层用的  
25 油墨组合物。

表 11

材料	含量(wt%)
聚亚乙基二羟基噻吩/ 聚乙烯磺酸混合液	11.08
聚乙烯磺酸	1.44
异丙醇	10
N-甲基吡咯烷酮	27.48
1,3-二甲基-2-咪唑烷酮	50

如图 2(C)所示,从油墨喷头(エプソン社制 MJ-930C 头)16 以 20p1 喷出上述正孔注入/输送层用的油墨组合物 17,在各像素电极上  
5 进行涂敷构图。涂敷后在真空(1torr)中、室温、20 分钟的条件下去除溶剂,之后,在大气中、200℃(热板上)热处理 10 分钟,由此形成正孔注入/输送层 18(参照图 2(D))。所得的正孔注入/输送层 18 的膜厚为 40nm。

#### 按喷墨方式进行的发光层的形成

10 如图 3(E)及(F)所示,从油墨喷头(エプソン社制 MJ-930C 头)16,将作为发光用组合物 19、前述实施例 3-1 中采用的表 5 的组合物 2 以 20p1 喷出,按 B、R、G 的顺序在各像素电极上进行构图涂敷,由此形成各色的发光层 20(参照图 3(G))。在形成发光层 20 后,在 1Torr 以下的减压下,30 分钟,在 60℃进行基底烧固。

#### 15 电极·密封工序

形成发光层之后,用蒸镀形成氯化锂(厚度:2nm)、钙(厚度:20nm)及铝(厚度:20nm),作成电极(阴极)21。最后,用环氧树脂 22 密封上述电极,制作彩色有机 EL 面板 10(参照图 3(H))。

#### 实施例 3-3

20 采用前述实施例 3-1 采用的表 6 的组合物 3 形成各色的发光层,除此之外,通过与前述实施例 3-2 同样的工序,制作彩色有机 EL 面板。

#### 实施例 3-4

25 采用前述实施例 3-1 采用的表 7 的组合物 4 形成各色的发光层,除此之外,通过与前述实施例 3-2 同样的工序,制作彩色有机 EL 面

板。

### 实施例 3-5

采用前述实施例 3-1 采用的表 8 的组合物 5 形成各色的发光层，  
5 除此之外，通过与前述实施例 3-2 同样的工序，制作彩色有机 EL 面  
板。

### 工业上的实用性

如上所述，本发明的组合物可以替代以往的功能材料构造的光刻  
法而采用喷墨印刷法，作为功能材料，可以使用非极性或极性弱的材  
料、具有与水反应性的材料，可以防止喷出时堵孔，达到稳定喷出，  
10 防止喷出中的内容物的析出及喷出后成膜时的相分离。

另外，本发明的功能膜是采用前述组合物形成的、均匀、均质微  
细的膜。另外，本发明的显示装置，是设置采用前述组合物所形成的  
发光材料层而形成的，是特别适用于发光显示用途的有机 EL 元件等  
的显示装置。

15 另外，通过本发明的显示装置的制造方法，可以简单地得到具有  
不同功能的膜的排列。而由于在必要的部分使用必要量的材料，所  
以，即使与喷涂等方法相比，也可以减少材料。

## 说明书附图

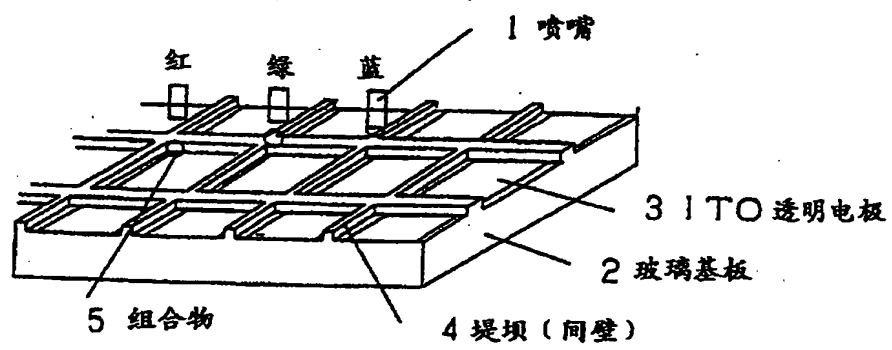


图 1

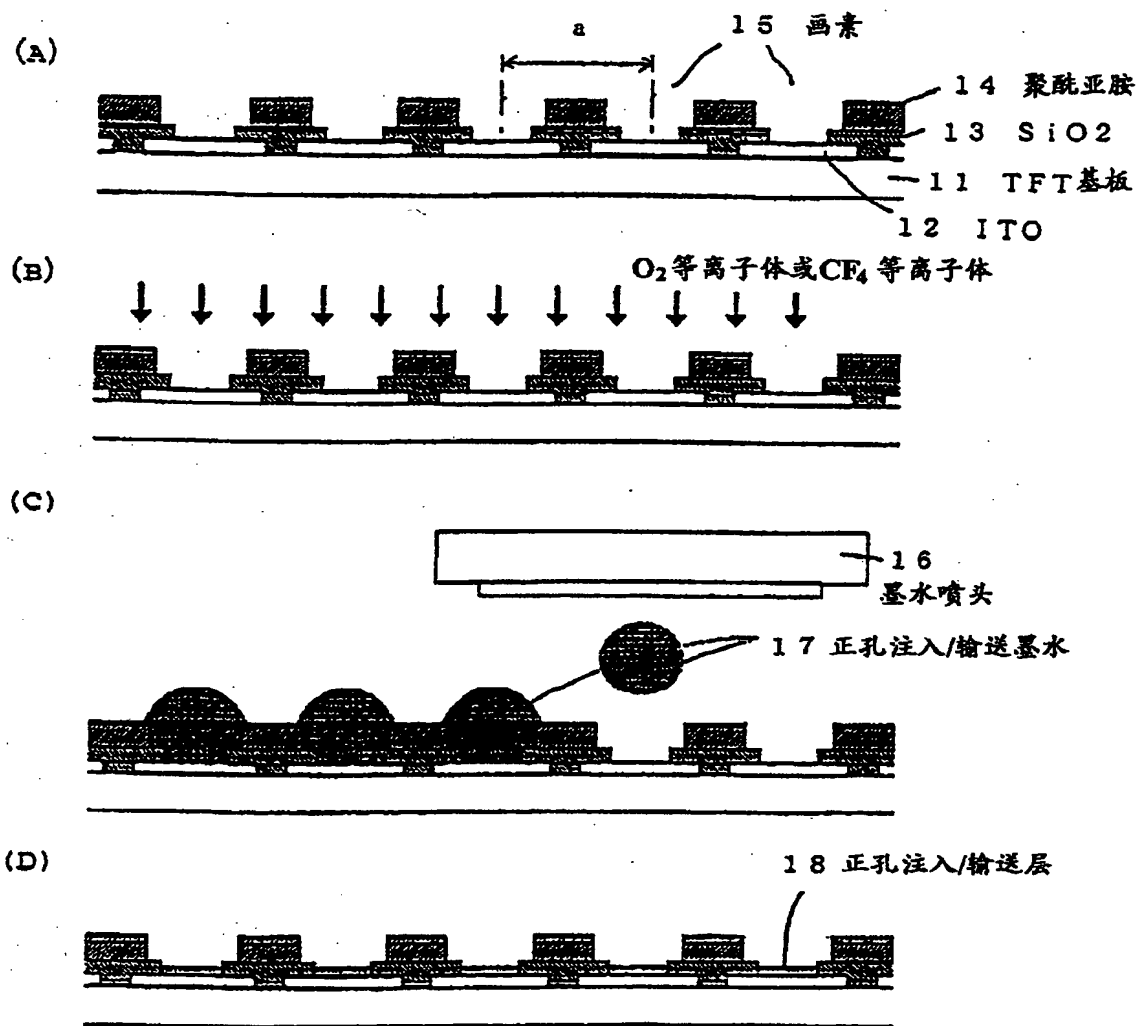


图 2



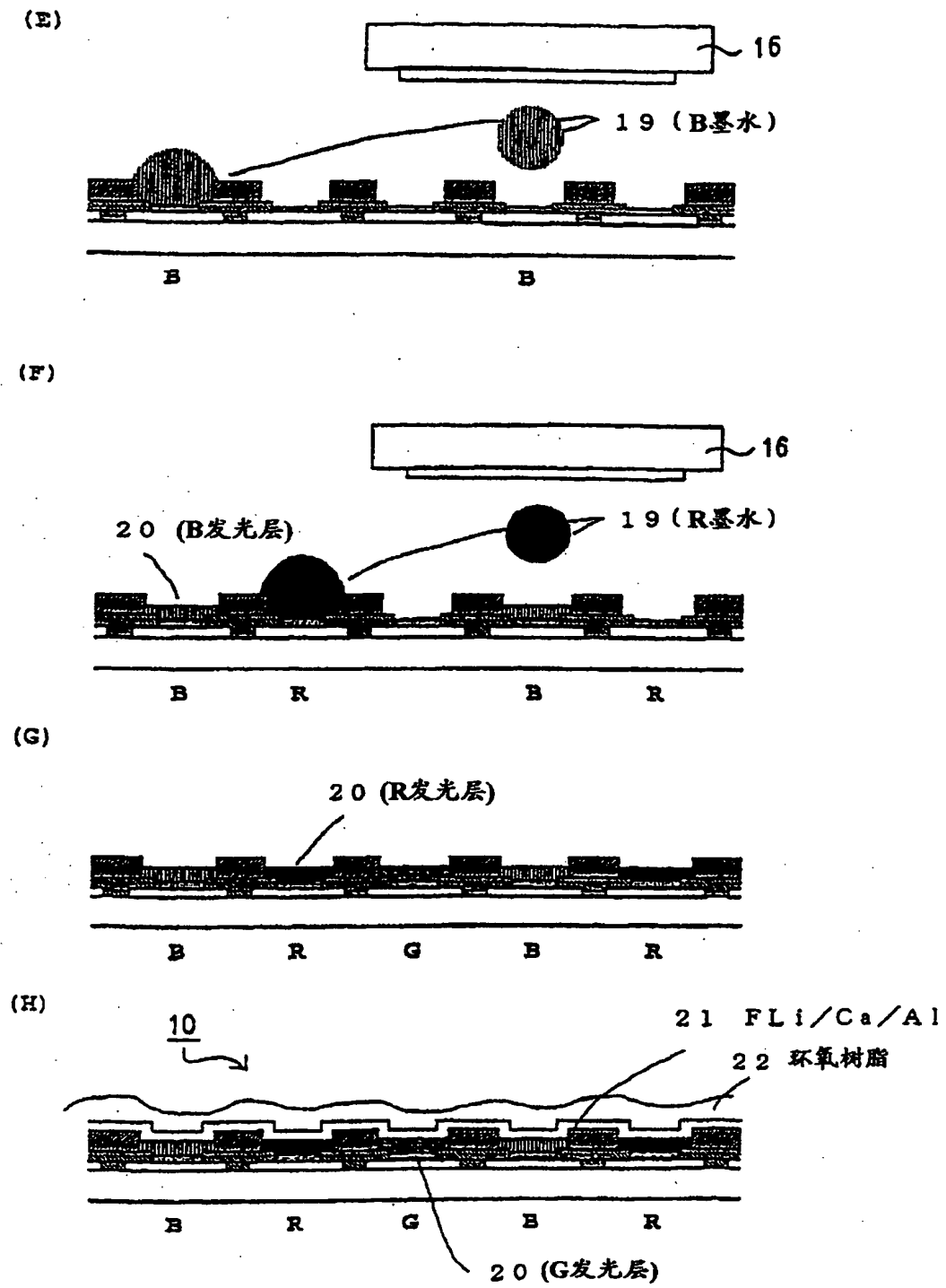


图 3

权 利 要 求 书  
按照条约第 19 条的修改

---

5 权利要求第一项明确了用于本发明的组合物的功能材料是由有机 EL 材料、二氧化硅玻璃前体、滤色片用材料、导电性材料及半导体材料组成的组中所选择的功能材料。

10 引用例是特开昭 59-71372 号公报、特开昭 64-16880 号公报、特开平 6-9910 号公报、特开平 11-54272 号公报、文献“Japanese Journal of Applied Physics, Vol130”、文献“有机 EL 元件和其工业化最前线”、特开平 5-224008 号公报、及特开平 4-153280 号公报记载的发明。

15 本发明的组合物是得到如下效果的组合物。即，替代以往功能材料构图方法的光刻法可以采用墨水喷射印刷法并从有机 EL 材料、二氧化硅玻璃前体、滤色片用材料、导电性材料及半导体材料组成的组中选择材料作为功能材料，可以使用非极性或极性弱的材料和具有与水反应性的材料，可以防止喷出时堵孔，达到稳定喷出，防止喷出中内容物析出及喷出后成膜时相分离的效果。如采用本发明的组合物，可以提供一种优异的功能膜及有机 EL 元件等的显示装置。

权 利 要 求  
按照条约第 19 条的修改

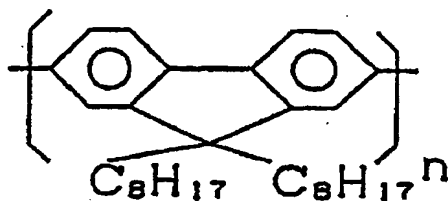
[2000 年 8 月 18 日 (18.08.00) 国际事务局受理: 最初申请的权利要求 1 的补正; 其它权利要求不变。 (2 页)]

1. (修改后) 一种组合物, 其特征在于, 它是由含有具有一个以上的取代基, 且该取代基的碳原子数的总数为 3 以上的苯衍生物的至少一种的溶剂和从由有机 EL 材料、二氧化硅玻璃前体、滤色片用材料、导电性材料及半导体材料组成的组中所选择的功能材料构成的。
2. 按权利要求 1 所述的组合物, 其中, 前述苯衍生物的沸点在 200℃ 以上。
- 10 3. 按权利要求 2 所述的组合物, 其中, 前述苯衍生物是十二烷基苯。
4. 按权利要求 1-3 任一项所述的组合物, 其中, 含有前述苯衍生物的至少一种的前述溶剂, 含有沸点 140℃ 以上的其它溶剂。
5. 按权利要求 4 所述的组合物, 其中, 前述苯衍生物是十二烷基苯, 而且前述沸点 140℃ 以上的其它溶剂是从甲基异丙基苯、四氢化萘、异丙苯、十氢萘、杜烯、环己基苯、二己基苯、四甲基苯、二丁基苯中选择的至少一种。
6. 按权利要求 1-3 任一项所述的组合物, 其中, 含有前述苯衍生物的至少一种的前述溶剂, 含有沸点 180℃ 以上的其它溶剂。
- 20 7. 按权利要求 1 所述的组合物, 其中, 前述苯衍生物的蒸汽压(室温)为 0.10~10mmHg。
8. 按权利要求 7 所述的组合物, 其中, 前述苯衍生物是 1,2,3,4-四甲基苯。
9. 按权利要求 7 所述的组合物, 其中, 前述苯衍生物是蒸汽压为 0.10~0.50mmHg 的苯衍生物的至少一种和蒸汽压为 0.50~10mmHg 的苯衍生物的至少一种的混合物。
- 25 10. 按权利要求 9 所述的组合物, 其中, 前述蒸汽压为 0.10~0.50mmHg 的苯衍生物是四甲基苯。
11. 按权利要求 9 所述的组合物, 其中, 前述蒸汽压为 0.10~0.50mmHg 的苯衍生物是环己基苯。
- 30 12. 按权利要求 9-11 任一项所述的组合物, 其中, 前述蒸汽压为 0.50~10mmHg 的苯衍生物是二乙基苯和/或均三甲苯。

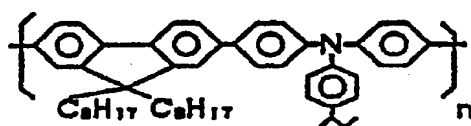
14. 按权利要求 13 所述的任一种组合物, 其中, 前述有机 EL 材料是茈类高分子衍生物的至少一种。

15. 按权利要求 14 所述的组合物, 其中, 前述茈类高分子衍生物是下述化合物 1 至 5 的化合物。

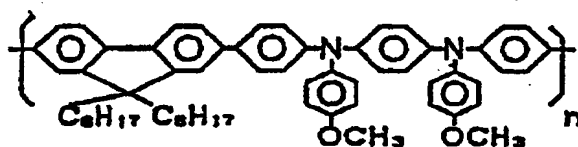
5



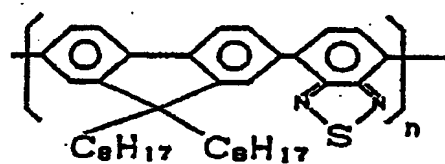
化合物 1



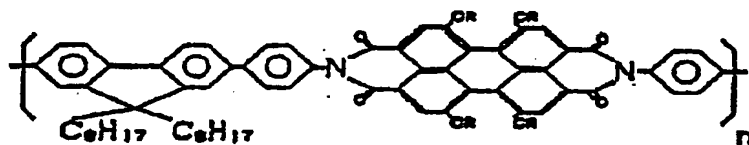
化合物 2



化合物 3



化合物 4



化合物5

16. 按权利要求 1~12 任一项所述的组合物, 其中, 前述功能材料是二氧化硅玻璃的前体。

17. 按权利要求 1~12 任一项所述的组合物, 其中, 前述功能材料是滤色片用材料。

18. 按权利要求 1~17 任一项所述的组合物可用于喷墨法。

19. 一种膜的制造方法, 其特征在于, 将按权利要求 1~18 任一项所述的组合物供给并分别打在基材上后, 再将该基材热处理。

20. 按权利要求 19 所述的膜的制造方法, 在通过喷出装置将前述组合物喷出分别打在基板上后, 再将基板在较喷出温度更高的温度下处理。

21. 按权利要求 20 所述的膜的制造方法, 在高温处理时一边加压一边加热。

22. 按权利要求 20 或 21 所述的膜的制造方法, 在高温处理后原封不动地马上减压除去溶剂。

23. 按权利要求 20~22 任一项所述的膜的制造方法, 其中, 前述喷出装置是喷墨印刷装置。

24. 一种功能元件, 其特征在于, 它是采用按权利要求 1~18 任一项所述的组合物形成的。

25. 按权利要求 24 所述的功能元件, 其中, 前述功能元件是显示元件。

26. 按权利要求 25 所述的功能元件, 其中, 前述显示元件, 在第一及第二电极之间具备发光材料层, 该发光材料层是采用前述组合物所形成构成的。

27. 按权利要求 26 所述的功能元件, 其中, 在前述第一电极和

前述发光材料层之间，设置正孔注入/输送层。

28. 按权利要求 25-27 任一项所述的功能元件，其中，前述显示元件是有机 EL 元件。

29. 一种功能元件的制造方法，它是按权利要求 26 所述的功能元件的制造方法，其特征在于，在具有第一电极的基材上，选择性地供给前述组合物，形成发光材料层图形，接着在该发光材料层图形上形成第二电极。

30. 按权利要求 29 所述的功能元件的制造方法，其中，选择性地供给前述的组合物并热处理形成发光材料层图形。

31. 按权利要求 30 所述的功能元件的制造方法，其中，在  $40^{\circ}\text{C}$  -  $200^{\circ}\text{C}$  的温度范围内进行前述热处理。

32. 按权利要求 30 或 31 所述的功能元件的制造方法，其中，在加压下进行前述热处理。

33. 按权利要求 30-32 任一项所述的功能元件的制造方法，其中，对于前述热处理，在组合物完全干燥前减压。

34. 按权利要求 29-33 任一项所述的功能元件的制造方法，其中，在具有第一电极的前述基材上，采用含有极性溶剂的溶液，在用喷墨法形成正孔注入/输送层之后，在该正孔注入/输送层上，形成前述发光材料层图形，得到有机 EL 元件。

35. 按权利要求 29-33 任一项所述的功能元件的制造方法，其中，作为前述功能元件，得到有机 EL 元件。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**